• 研究论文 •

以 3-乙酰基樟脑作为辅助配体的环金属铱配合物的合成及光电性能研究

贾 娟 骆开均* 陈艳芳 赵白静 李茂伟

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610068)

摘要 以立体位阻 3-乙酰基樟脑为辅助配体合成了系列新型的环金属铱配合物 3-乙酰基樟脑-2-(2,4-二氟)苯基吡啶环金属铱配合物 $[(46dfppy)_2Ir(acam)]$, 3-乙酰基樟脑-2-苯基吡啶环金属铱配合物 $[(ppy)_2Ir(acam)]$, 3-乙酰基樟脑-2-苯并噻吩吡啶环金属铱配合物 $[(btp)_2Ir(acam)]$. 将配合物的吸收光谱、光致发光光谱以及光致发光效率与辅助配体为乙酰丙酮(acac)的对应配合物进行了比较, 发现在配合物中引入具有大空间位阻的 3-乙酰基樟脑使配合物的光致发光效率均有所提高. 并将 $(ppy)_2Ir(acam)$ 用于有机电致发光器件, 电致发光光谱在 516 nm 处有一最大强度峰, 驱动电压为 12 V 时最大亮度为 10930 cd/m², 最大亮度效率达到 14.6 cd/A, 电压为 10.7 V 时最大功率为 4.23 lm/W, 亮度为 698 cd/m².

关键词 环金属铱配合物; 3-乙酰基樟脑; 量子效率

Synthesis and Photoelectric Property of Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with 3-Acetyl Camphor as the Ancillary Ligand

Jia, Juan Luo, Kaijun* Chen, Yanfang Zhao, Baijing Li, Maowei

(College of Chemistry and Materials Science of Sichuan Normal University, Chengdu 610068)

Abstract A series of bis-cyclometalated iridium complexes, iridium(III) bis(2-(2,4-difluoro)phenylpyridine-N,C2') 3-acetyl camphor $[(46dfppy)_2Ir(acam)]$, iridium(III) bis(2-phenylpyridinato-N,C2') 3-acetyl camphor $[(ppy)_2Ir(acam)]$ and iridium(III) bis(2-(2'-benzothienyl) pyridinato-N,C3') 3-acetyl camphor $[(btp)_2Ir(acam)]$ were synthesized with sterically 3-acetyl camphor as ancillary ligand. The absorption spectrum, PL spectra and photoluminescence efficiency of complexes were compared with the corresponding complexes with acetylacetone (acac) as the ancillary ligand. It was found that all of their photoluminescence efficiency could be improved when sterically hindered 3-acetyl camphor was introduced. When $[(ppy)_2Ir(acam)]$ was used as light-emitting devices, the EL spectra has the largest peak intensity at 516 nm. The device has the greatest brightness of 10930 cd/m² and maximum brightness efficiency of 14.6 cd/A at 12 V. The highest power efficiency and brightness are 4.23 lm/W and 698 cd/m² respectively at 10.7 V.

Keywords bis-cyclometalated iridium complexes; 3-acetyl camphor; quantum efficiency

由于以 2-苯基吡啶等为主配体, 乙酰丙酮为辅助配体的环金属铂、铱配合物电磷光材料能够同时利用单线态和三线态激子, 理论上内量子效率可以达到 100%, 近年来一直受到广泛的重视. 一般认为, 在磷光材料构

造的有机发光器件中, 主体材料与客体分子的能量传递是通过 Dexter 能量传递方式实现的. Dexter 能量传递属于短程传递, 与客体分子在主体中的浓度有关, 所以需要磷光分子在主体中有较高的浓度. 而在如此高的客体

* E-mail: luo-k-joo7@163.com

Received July 13, 2011; revised November 12, 2011; accepted December 25, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation (Nos. 21072141, 21172161, 50973067, 51173115) of China.

国家自然科学基金(Nos. 21072141, 21172161, 50973067, 51173115)资助项目.

浓度下, 磷光分子间易于产生 π - π 堆积效应和配合物金属原子之间的相互作用导致客体在主体材料中出现三重态-三重态浓度淬灭. 同时客体分子在高浓度下, 磷光分子间会形成激基缔合物, 使发射光谱红移, 产生无结构特征的发射. 这些因素都会降低器件的效率, 影响发射光谱的色度, 减弱磷光发光器件的优势. 因此, 降低发光分子在主体材料中的相互作用而产生的浓度淬灭, 是提高发光器件性能的有效途径^[1~10]. 从发光分子的结构来看, 如果在配体分子的适当位置引入立体位阻基团, 将增大分子的空间尺寸, 有利于降低分子间的相互作用, 提高器件性能和效率. 因此设计合成具有空间位阻的重金属配合物具有重要的科学意义.

四川大学卢志云、魏小强等^[11]在苯基苯并噻唑配体中的苯基上引入叔丁基位阻基团, 分别与金属铱和乙酰丙酮形成配合物(tbt)₂Ir(acac)和(bt)₂Ir(acac). 发现配合物(tbt)₂Ir(acac)溶液光致发光(PL)效率比相应的不含叔丁基的配合物(bt)₂Ir(acac)的 PL 效率提高了近一倍. 牛津大学的 Burn 等^[12]合成了一类树枝状的金属铱配合物, 结果发现空间位阻基团的引入对配合物在溶液中的最大吸收波长及磷光量子效率影响不大, 但却使配合物的固态 PL 效率提高了一倍以上. 但是, 由于主配体通常具有大的共轭体系, 所以在配体的不同位置引入空间位阻基团, 尤其是引入芳环或强的吸电子、给电子基团, 往往会使配体的电荷分布复杂化, 使得空间位阻基团的效果出现不确定性, 有时位阻基团的不当引入反而会使分子间的相互作用增强, 造成磷光分子的量子效率下降, 光谱波长, 色度等变化, 影响器件的性能. 例如, 韩国庆尚大学的 Jung 等^[13]发现, 同样是在 2-苯基吡啶的苯环和吡啶环上引入两个甲基基团, 当在苯环 4 位和吡啶环 4 位上引入甲基形成 Ir(4,4'-dmppy)₃, 与在苯环 4 位和吡啶环 5 位引入甲基形成 Ir(5,4'-dmppy)₃. 甲基产生的空间位阻作用差别很大, 最终导致在溶液中 Ir(4,4'-dmppy)₃ PL 效率大于 Ir(5,4'-dmppy)₃ PL 效率, 当两个配合物同样以 12% 的浓度掺杂在主体 CBP [4,4'-二(9-咔唑)联苯] 中, 在相同的器件制备条件下, Ir(4,4'-dmppy)₃ 的器件亮度、效率均比未加修饰的 Ir(ppy)₃ 高, 而 Ir(5,4'-dmppy)₃ 构成的器件亮度、效率等方面反而比 Ir(ppy)₃ 构成的器件低.

目前的研究主要集中在对主配体的修饰上, 对 β 二酮的修饰还少有报道. 北京大学卞祖强等^[14]在辅助配体乙酰丙酮上引入大空间位阻的咔唑基团后发现, 有效降低了发光层中配合物间的相互作用和三重态间的浓度淬灭程度. 本实验室^[15,16]也合成过一类 3-取代酰基樟脑, 分别与 2-苯基吡啶和金属铂形成了环金属配合物(ppy)Pt(acam), (ppy)Pt(bcam)和(ppy)Pt(tfcam). 晶体结构

表明, 由于配合物中的樟脑基团具有很大的空间位阻, 致使配合物的分子平面之间产生相互错动, 配合物分子中的芳香环基团不能产生有效的重叠, 所以这些配合物具有非常弱的 π - π 相互作用. 溶液发光光谱的研究表明, 这些配合物具有较高的 PL 效率和器件效率.

结合本实验室先前的工作, 本文设计合成了一系列以立体位阻 3-乙酰基樟脑(acam)作为辅助配体, ppy(2-苯基吡啶)、46dfppy(2-(4,6-二氟)苯基吡啶)、btpH(2-苯并噻吩吡啶)为主配体的环金属铱(III)配合物, 并对它们的光电性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

核磁(¹H NMR): Varian INOVA-400 MHz 和 Bruker-600 (600 MHz)核磁共振仪 CDCl₃ 作溶剂; 高分辨率质谱(HRMS): Waters quattro premier XE 质谱仪; 元素分析: 意大利 CARLO ERBA 1106; 循环伏安测试: LK2003 天津化学工作站; 热失重分析: 美国 TA 公司的 TGA Q500 热失重分析仪; 紫外吸收光谱: UV/Vis-4802S 型双光束紫外可见分光光度计; 荧光光谱: PE LS-55 荧光分光光度计. 所用试剂均为分析纯. 配合物外量子效率测定涉及的 (btp)₂Ir(acac), (ppy)₂Ir(acac), (46dfppy)₂Ir(acac)均为本实验室合成.

1.2 立体位阻樟脑基衍生物及铱(III)配合物的合成

合成路线见 Scheme 1.

1.2.1 辅助配体 3-乙酰基樟脑(acam)的合成

将 NaH (1.58 g, 65.83 mmol)和樟脑(5.0 g, 32.89 mmol)溶解在 40 mL 无水乙二醇二乙醚中, 氮气保护下回流 2 h 后滴加经 20 mL 乙二醇二乙醚稀释的乙酰氯 10.33 g (131.59 mmol), 继续在氮气保护下回流 2 h. 反应液冷却到室温后, 加入 10 mL 乙醇以消耗过量的 NaH. 混合物倾倒入 50 mL 冰水中, 然后用 30 mL 乙醚萃取 3 次, 合并有机层, 分别用 5%碳酸钠水溶液、饱和盐水和蒸馏水洗涤. 在有机相中加入 10 mL 1 mol/L KOH 水溶液和 30 mL 甲醇, 室温下搅拌反应 3 h. 分离有机层, 水层用稀盐酸水溶液调节 pH 值到 2~3, 然后分别用 15 mL 乙醚萃取 3 次, 合并萃取液后用蒸馏水洗涤三次, 加入无水硫酸镁干燥过夜, 加压蒸除溶剂后得到黄色液体. 粗产物通过硅胶柱层色谱提纯, 淋洗剂为石油醚: 乙酸乙酯=20:1 (V:V)最后得到淡黄色液体 2.63 g, 产率 35.1%. 3-乙酰基樟脑(acam)的合成参考文献^[17]. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.63 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 2.32~2.38 (m, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.09 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 1.91~1.99 (m, 1H), 1.36~1.44 (m, 2H), 1.20 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.84 (s, 3H).

Scheme 1

1.2.2 主配体 2-(2,4-二氟)苯基吡啶(46dfppy)、2-苯基吡啶(ppy)及 2-苯并噻吩吡啶(btpH)的合成

46dfppy 的合成: 将 2-溴吡啶(1.0 g, 6.33 mmol), 2,4-二氟苯硼酸(0.91 g, 5.76 mmol), 1 mol/L 碳酸钾 10 mL, 四氢呋喃 20 mL 和 2 mol% $Pd(PPh_3)_4$ (0.14 g, 0.79 mmol) 加入 100 mL 三颈瓶中, 氩气保护下搅拌回流 16 h, 停止反应, 冷却至室温后, 加入 40 mL 水, 用乙酸乙酯(20 mL $\times$ 5)萃取, 合并有机层, 用无水硫酸镁干燥过夜. 抽滤旋蒸并用硅胶色谱柱分离提纯[展开剂: V (石油醚): V (乙酸乙酯)=1:6], 得黄色液体 0.61 g (理论产量 1.10 g), 产率 55%. ^1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 8.72 (d, $J=4.68$ Hz, 1H), 8.02~7.98 (m, 1H), 7.79~7.75 (m, 2H), 7.28~7.26 (m, 2H), 7.03~6.99 (m, 1H), 6.94~6.90 (m, 1H).

同样方法制备得到 ppy 产率 75%, ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 8.70 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.99 (t, $J=4.6$ Hz, 2H), 7.81~7.69 (m, 2H), 7.47~7.42 (m, 2H), 7.27~7.21 (m, 2H).

同样方法制备得到 btpH, 产率 81%, ^1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 8.64 (d, $J=4.74$ Hz, 1H), 7.88~7.85 (m, 2H), 7.80 (t, $J=4.56$ Hz, 2H), 7.75~7.73 (m, 1H), 7.38~7.34 (m, 2H), 7.23~7.21 (m, 1H).

1.2.3 二聚体(46dfppy) $_4Ir_2Cl_2$, (ppy) $_4Ir_2Cl_2$ 及(btp) $_4Ir_2Cl_2$ 的合成

(46dfppy) $_4Ir_2Cl_2$ 的合成: 将三氯化铱(0.1 g, 0.33 mmol), 2-(2,4-二氟)苯基吡啶(0.13 g, 0.68 mmol), 5 mL 水和 15 mL 乙二醇乙醚加入 50 mL 三颈瓶, N_2 保护下 $T=80$ $^{\circ}C$ 反应 24 h. 减压蒸去溶剂, 再用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 得到黄色固体 0.119 g (理论产量 0.205 g), 产率为 57.9%, 不用表征直接用于下一步. 同样方法制得 (ppy) $_4Ir_2Cl_2$, 产率 80.6%; (btp) $_4Ir_2Cl_2$ 产率 87.4%.

1.2.4 目标产物(46dfppy) $_2Ir(acam)$, (ppy) $_2Ir(acam)$ 及(btp) $_2Ir(acam)$ 的合成

(46dfppy) $_2Ir(acam)$ 的合成: 将(46dfppy) $_4Ir_2Cl_2$ (0.02 g, 0.033 mmol), acam (0.032 g, 0.165 mmol)、碳酸铯(0.0053 g, 0.016 mmol)和 5 mL 乙二醇乙醚加入 50 mL

三颈瓶, Ar 气保护下 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应, 4 h 反应完全. 减压蒸去乙二醇乙醚, 硅胶色谱柱提纯(展开剂: $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{石油醚})=2:1$), 再用二氯甲烷和甲醇重结晶, 得 0.0133 g 黄绿色固体(理论产量 0.0251 g), 产率 53%, ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.464 (d, $J=24\text{ Hz}$, 1H), 8.303~8.206 (m, 3H), 7.181~7.737 (m, 2H), 7.135~7.093 (m, 2H), 6.328 (t, $J=9\text{ Hz}$, 2H), 5.769~5.744 (m, 1H), 5.668~5.653 (m, 1H), 2.501 (d, $J=9\text{ Hz}$, 1H), 1.992~1.934 (m, 1H), 1.859 (s, 1H), 1.836 (s, 2H), 1.294~1.221 (m, 3H), 0.760 (s, 3H), 0.676 (s, 3H), 0.479 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 9.66, 19.46, 19.92, 25.36, 28.24, 30.81, 50.21, 53.43, 58.10, 96.94, 97.24, 114.30, 114.95, 115.45, 121.03, 121.18, 121.36, 122.30, 122.61, 128.67, 137.70, 147.19, 147.88, 148.47, 152.05, 152.38, 152.58, 159.97, 161.69, 165.43, 176.92, 195.35, 195.85. MS [ESI] m/z : 765.19 $[\text{M}+1]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_4\text{Ir}$: C 53.32, H 3.82, N 3.66; found C 52.96, H 3.91, N 3.53.

同样的方法合成 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$, 产率 81.1%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.40 (d, $J=5.4\text{ Hz}$, 1H), 8.35 (d, $J=5.4\text{ Hz}$, 1H), 7.94~7.86 (m, 2H), 7.73~7.62 (m, 2H), 7.49 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.08 (d, $J=11.2\text{ Hz}$, 2H), 6.85~6.77 (m, 2H), 6.55 (t, $J=15.6\text{ Hz}$, 2H), 5.93 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 2.49 (d, $J=4.2\text{ Hz}$, 1H), 1.97 (s, 1H), 1.91 (s, 1H), 1.82 (d, $J=12.6\text{ Hz}$, 2H), 1.26 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 0.66 (s, 3H), 0.50 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 9.74, 19.49, 19.96, 25.39, 28.35, 30.78, 49.88, 50.42, 57.90, 96.89, 97.26, 114.30, 114.56, 127.31, 127.36, 127.65, 127.69, 128.11, 128.34, 129.25, 129.26, 129.47, 137.29, 137.51, 137.87, 137.96, 144.42, 149.23, 150.02, 151.45, 154.68, 194.35, 194.86. MS (ESI) m/z : 694.21 $[\text{M}+1]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ir}$: C 58.85, H 4.79, N 4.04; found C 58.86, H 4.76, N 4.04.

同样的方法合成 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acam})$, 产率 21%, ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.470~8.431 (m, 1H), 8.282~8.257 (m, 1H), 7.755~7.706 (m, 2H), 7.664~7.626 (m, 3H), 7.585 (t, $J=8.1\text{ Hz}$, 1H), 7.085~7.040 (m, 2H), 6.950~6.928 (m, 2H), 6.810 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 6.341~6.308 (m, 1H), 6.224~6.202 (m, 1H), 2.495 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 1H), 1.992~1.934 (m, 1H), 1.824 (s, 1H), 1.805 (s, 2H), 1.257~1.215 (m, 3H), 0.751 (s, 3H), 0.646 (s, 3H), 0.489 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 9.61, 19.43, 19.68, 25.02, 27.98, 30.76, 48.54, 50.23, 57.65, 96.81, 97.17, 114.03, 114.27, 120.35, 120.46, 121.33, 121.62, 122.73, 122.86, 123.51, 123.64, 124.11, 124.43, 124.54, 124.78,

131.71, 137.26, 138.03, 138.40, 139.61, 143.29, 143.94, 150.17, 157.02, 157.48, 192.40, 193.25. MS [ESI] m/z : 805.36 $[\text{M}+1]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ir}$: C 56.62, H 4.13, N 3.46; found C 56.65, H 4.14, N 3.44.

1.3 配合物光物理性质的测定

1.3.1 溶液紫外可见光谱和光致发光光谱的测定

将样品溶解在无水无氧的四氢呋喃中, 物质的量浓度为 $1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, 分别测试它们的紫外-可见光谱和光致发光光谱.

1.3.2 四氢呋喃的除水和脱气处理

四氢呋喃用无水硫酸镁干燥 24 h 后加钠回流, 直到加二苯甲酮后溶液变为深蓝色, 然后蒸馏. 将蒸馏后的四氢呋喃超声脱气 30 min, 高纯 Ar 气鼓泡 30 min 以除去四氢呋喃中少量的 O_2 气.

1.3.3 量子效率的计算

本实验按下式计算了待测物质的荧光量子产率:

$$\varphi_x = \varphi_r \cdot (A_r/A_x) \cdot (n_x^2/n_r^2) \cdot (F_x/F_r)$$

其中, φ_x , φ_r 分别为待测物质和参比物质的量子效率; A_x , A_r 分别为待测物质和参比物质在激发波长处的吸光度 (<0.05); n_x , n_r 分别为待测物质和参比物质的折光率; F_x , F_r 分别为待测物质和参比物质的磷光积分强度. 为了消除溶剂和脱氧处理对配合物量子效率的测试影响, 我们采用 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 作参比物质, 该物质在 2-甲基四氢呋喃中的量子效率为 0.34^[18]. 待测物质配制成 $1\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ THF 溶液, 因溶液极稀, 折光率均以溶剂的折光率计算.

1.4 配合物的循环伏安曲线测试

工作电极为玻碳电极, 对电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极. 支持电解质为 0.1 mol/L 的四正丁基铵六氟磷酸盐, 精制乙腈做溶剂, 扫描速度为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压范围在 $-1.5\sim 1.5\text{ V}$ 之间, 测试前通入高纯氩气对溶液除氧 15 min. 标准氢电极电位相对于真空能级为 -4.5 V , 所以 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{onset(ox)}} + 4.5]\text{ eV}$. 在实际电化学测量中, 一般不使用标准氢电极, 本文用饱和甘汞电极作参比, 它的电极电位相对真空能级为 4.74 eV ^[19], 用二茂铁离子溶液进行校准后得到适合本电极体系的公式:

$$E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{onset(ox)}} + 4.64]\text{ eV}$$

$$E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}(\text{eV})$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_g + E_{\text{HOMO}}$$

由于有机材料的特性和循环伏安测试时电极反应的复杂性, 所以本文中通过测定配合物第一氧化峰的启

动电位 $E_{\text{onset(ox)}}$ 直接推算出其 HOMO 能级, 再结合紫外-可见光谱的起峰波长 λ_{onset} 间接计算出 LUMO 能级.

2 结果与讨论

2.1 配合物的热稳定性

配合物的 TGA 均在氮气氛围中测试, TGA 的升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 由图 1 可知, 配合物 $(46\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$, $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 和 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 失重 5% 时的分解温度分别为 273, 292 和 $313\text{ }^{\circ}\text{C}$. 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时各配合物失重达到 5.16%, 44.6%, 85.0%, 其中配合物 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 失重最少, 热稳定性最好. 由此可见这三种配合物具有较高的热稳定性, 这有利于发光器件的制作.

图 1 配合物的 TG 曲线
Figure 1 TG curve for complexes

2.2 配合物的电化学研究

结果如图 2 所示.

通过公式计算得到的各配合物的氧化还原电位数据、HOMO, LUMO, E_g 值如表 1 所示.

从图 2 可知: 在 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 的第一氧化峰前出现了一小峰, 这可能是反应产物吸附在电极上使自由能变得更负所致. 一般来说此类配合物的 HOMO 能级由配体中芳环及 Ir 电子轨道组成, LUMO 能级由配体中吡啶环电子轨道组成. 表 1 的数据显示三种配合物的 LUMO 能级非常接近, $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 由于在芳环上引入含硫的杂原子环, 使共轭程度相对提高, 导致 HOMO 能级较

$(46\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$, $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 明显降低. $(46\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 因为在芳环上引入吸电子原子 F, 导致 HOMO 能级降低, 引起发射峰蓝移.

图 2 配合物的循环伏安曲线
Figure 2 Cyclic voltammograms of complexes

2.3 配合物的 UV-VIS 吸收光谱

将上述三种配合物及其对应参比物配成 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的四氢呋喃溶液, 室温下测试其紫外-可见吸收, 结果如图 3 和表 2 所示. 各配合物在 230~350 nm 附近处的强吸收峰, 摩尔吸光系数在 $5.1 \times 10^5 \sim 1.9 \times 10^4\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 之间, 可归属为配体 $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ 分子的选择定则允许的 $\pi-\pi^*$ 跃迁. $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 在 475 nm 处的摩尔吸光系数为 $1.2 \times 10^4\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$ 在 450 nm 处的摩尔吸光系数为 $1.5 \times 10^4\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 这些低能带吸

图 3 配合物在 THF 中的紫外-可见吸收光谱
Figure 3 Absorption spectra of complexes in THF solution

表 1 配合物的循环伏安曲线数据

Table 1 Cyclic voltammograms data of complexes

Sample	$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	E_{OX}/eV	$E_{\text{onset(OX)}}/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_g/eV
$(46\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$	470	0.597	0.479	-5.119	-2.481	2.638
$(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acam})$	488	0.569	0.405	-5.045	-2.504	2.541
$(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acam})$	530	0.393	0.151	-4.791	-2.452	2.339

表 2 配合物的紫外-可见和光致发光光谱

Table 2 UV-Vis absorption and fluorescence data of complexes

Sample	吸收 $\lambda_{\max}/\text{nm}[10^5 \varepsilon/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L})]$	发射 $\lambda_{\max}/\text{nm}$	量子效率(Φ)
(46dfppy) ₂ Ir(acam)	239 (2.4), 320 (0.57), 380 (0.26), 425 (0.13), 455 (0.066)	486	0.32
(46dfppy) ₂ Ir(acac)	238 (3.2), 314 (0.79), 378 (0.355), 422 (0.14), 453 (0.072)	489	0.28
(ppy) ₂ Ir(acam)	250 (4.0), 344 (0.19), 450 (0.15)	520	0.4
(ppy) ₂ Ir(acac)	246 (5.1), 340 (0.3), 453 (0.23)	520	0.34
(btp) ₂ Ir(acam)	266 (0.67), 319 (0.40), 475 (0.12)	613	0.13
(btp) ₂ Ir(acac)	269 (1.0), 320 (0.63), 475 (0.18)	612	0.07

收峰对应于配合物的金属到配体单重态及三重态的金属到配体的电荷跃迁(MLCT), 且这些配合物的 ¹MLCT 及 ³MLCT 不能单独分辨出. (46dfppy)₂Ir(acam)在 380, 425, 455 nm 处均有吸收, 其吸收峰的摩尔吸光系数位于 $2.6 \times 10^4 \sim 0.66 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 间, 相对 350 nm 以下的吸收峰要弱, 是 MLCT(金属到配体的电荷跃迁)的吸收峰, 也是选择定则允许的电子跃迁, 正是这种跃迁使环金属配合物能发射磷光.

2.4 配合物的荧光光谱

从图 4 和表 2 中可以看出, (46dfppy)₂Ir(acam), (ppy)₂Ir(acam), (btp)₂Ir(acam)三种配合物的最大发射峰位依次为 486, 520, 612 nm. 含立体位阻 β -二酮(acam)的三种配合物与对应的乙酰丙酮(acac)的三种配合物相比最大发射峰位置均无明显变化. Thompson 等^[18]实验也表明, 配合物的荧光发射光谱主要是由主配体的结构所决定, 而与 β -二酮的结构关系不大. 同时由表 2 可知, 立体位阻 β -二酮的引入有助于提高配合物在溶液中的量子效率, 特别是(ppy)₂Ir(acam)的量子效率达到了 0.4, 是(ppy)₂Ir(acac)的 1.176 倍. 可见辅助配体中引入立体位阻的樟脑基衍生物有利于改善配合物的发光性能, 这为我们以后提高磷光材料的发光效率提供了一条新的途径.

图 4 配合物在 THF 中的光致发光光谱
Figure 4 PL spectra of complexes in THF solution

2.5 (ppy)₂Ir(acam)发光器件的电致发光性质

将所合成的绿色磷光配合物(ppy)₂Ir(acam)掺杂在主体材料 PFO+30% (质量分数)PBD 中, 构成多层掺杂器件, 器件的结构简式为: ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/PVK(40 nm)/PFO+30 wt% PBD: 3 wt% (ppy)₂Ir(acam) (70 nm)/Ca(10 nm)/Al(150 nm). 其中氧化铟锡玻璃(ITO)为阳极材料; PEDOT: 聚 3,4-乙撑二氧噻吩; 聚苯乙烯磺酸盐(PSS)为空穴注入层; 聚乙烯基咔唑(PVK)为空穴传输层; 聚 2,7-(9,9-二辛基)芴+30%(质量分数)2-(对叔苯基)-5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PFO+30 wt% PBD)为主体材料; Ca 为阴极材料; Al 为阴极保护层.

图 5 是掺杂 3%质量分数的(ppy)₂Ir(acam)的电致发光(EL)光谱, EL 光谱在 516 nm 处为最大强度峰, 在 540 nm 为一肩峰. 而(ppy)₂Ir(acam)的溶液 PL 光谱在 520 nm 处最大强度峰, 同时 EL 光谱中没有看见主体材料的发射, 说明器件的发射主要来源于磷光分子(ppy)₂Ir(acam), 并且主体材料与发光材料之间进行了有效的能量传递. 图 6 为掺杂浓度为 3%时的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线. 器件的启动电压为 6.3 V(器件亮度为 1 cd/m^2 时的驱动电压). 超过启动电压后, 电流密度随着驱动电压的升高急剧增加, 同样亮度也随着驱动电压

图 5 (ppy)₂Ir(acam)掺杂浓度为 3%器件的 EL 光谱
Figure 5 EL spectrum of 3% (ppy)₂Ir(acam) doped device

图6 (ppy)₂Ir(acam)掺杂浓度为3%器件的J-V-L曲线

Figure 6 J-V-L Curve characteristics of 3% (ppy)₂Ir(acam) doped device

的升高而增大, J-V-L 曲线表现出典型的二极管发光特征。器件在驱动电压为 12 V 时最大亮度为 10930 cd/m²; 在电压 12 V 时器件最大亮度效率达到 14.6 cd/A; 在电压为 10.7 V 时最大功率为 4.23 lm/W, 此时器件亮度为 698 cd/m²。

3 结论

本文以立体位阻的 3-乙酰基樟脑为辅助配体合成了系列新型的环金属铱配合物 (46dfppy)₂Ir(acam), (ppy)₂Ir(acam) 和 (btp)₂Ir(acam)。实验表明, 引入了大空间位阻的 3-乙酰基樟脑, 能够有效降低配合物分子间的相互作用, 配合物的发光效率和器件性能得到提高。

References

- Chou, P. T.; Chi, Y. J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380.
- Wong, W. Y.; Zhou, G. J.; Yu, X. M.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 838.
- Song, Y. H.; Yeh, S. J.; Chen, C. T.; Chi, Y.; Liu, C. S.; Yu, J. K.; Hu, Y. H.; Chou, P. T.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1221.
- Song, Y. H.; Chiu, Y. C.; Chi, Y. J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5423.
- Yang, C. L.; Zhang, X. W.; You, H.; Zhu, L. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 651.
- Park, Y. S.; Kang, J. W.; Kang, D. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1957.
- Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 197.
- Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4418.
- Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Wang, Q.; Ma, D. G.; Wang, L. X.; Lin, Z. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 928.
- Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Zhou, G. J.; Yao, B.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2925.
- Wei, X. Q.; Peng, J. B.; Cheng, J. B.; Xie, M. G.; Lu, Z. Y.; Li, C.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3319.
- Bera, R. N.; Cumpstey, N.; Burn, P. L. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1149.
- Jung, S.; Kang, Y. J.; Kim, H. S.; Kim, H. S.; Lee, C. L.; Kim, J. J.; Lee, S. K.; Kwon, S. K. *J. Eur. Inorg. Chem.* **2004**, 3415.
- Liu, Z. W.; Guan, M.; Bian, Z. Q.; Nie, D. B.; Gong, Z. L.; Li, Z. B.; Huang, C. H. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1441.
- Luo, K.-J.; Xie, Y.; Xu, L.-L.; Wang, J.-W.; Zhang, L.-F.; Zhao, K.-Q. *Sci. China Chem.* **2010**, *53*, 167 (in Chinese). (骆开均, 谢运, 徐玲玲, 王建维, 张黎芳, 赵可清, 中国科学, **2010**, *53*, 167.)
- Yang, G.; Zhang, D.; Wang, J.; Jiang, Q.; Zhong, J.; Yu, J.-S.; Zhu, F.-Z.; Luo, K.-J.; Xie, Y.; Xu, L.-L. *Chin. Phys. Lett.* **2009**, *26*, 7 (in Chinese). (杨刚, 张迪, 王军, 蒋泉, 钟建, 于军胜, 朱凤稚, 骆开均, 谢运, 徐玲玲, 中国物理快报, **2009**, *26*, 7.)
- Tamiaki, H.; Unno, S.; Takeuchi, E. *J. Tetrahedron* **2003**, *59*, 10477.
- Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
- Wang, K.; Huang, L.; Gao, L.; Jin, L.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3353.

(A1107134 Zhao, X.)